

И.Н. ДЕМИДОВ, докт.техн.наук, Л.А. МУЗЫКА, Л.А. БЕЗДЕНЕЖНЫХ

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕННОСТИ ЖИРОВОГО СЫРЬЯ НА ДЕЗАКТИВАЦИЮ ФЕРМЕНТНОГО ПРЕПАРАТА ПРИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ЖИРОВ

Досліджено вплив присутності у жировій сировині гідропероксидів і продуктів їх руйнування на швидкість зменшення активності ферментного препарату «Lipozim TL IM» у лабораторних та промислових умовах. Показано, що на активність ферментного препарату впливає не тільки величина ПерЧ жирової сировини, але й присутність продуктів руйнування гідропероксидів, що характеризуються АЧ.

Новая нормативная документация, вводимая в действие в Украине, достаточно острая конкуренция на рынке твердых растительных жиров, необходимость выхода на внешние рынки – все это стимулирует предприятия Украины к повышению качества этих жиров. Необходимость получения твердых жиров с заданными физико-механическими характеристиками и минимальным количеством трансизомеров жирных кислот вынуждает всё большее внимание уделять процессу переэтерификации жиров как химической, так и ферментативной. Несмотря на то, что на ряде предприятий Украины процесс ферментативной переэтерификации используется уже несколько лет, чётких, научно обоснованных представлений о граничных показателях качества сырьевой смеси, поступающей на переэтерификацию, пока нет. На предприятиях Украины для проведения процесса переэтерификации используется ферментный препарат «Lipozim TL IM» производства фирмы «Novozymes» (Дания). Эта фирма рекомендует для жировой смеси, поступающей на переэтерификацию, использовать жиры с ПерЧ не выше 4 ½ ммоль О/кг., более ранние рекомендации предлагали 2 – 2,5 ½ ммоль О/кг. Однако в работе [1] нами было показано, что использование сырьевой смеси с ПерЧ = 9,4 ½ ммоль О/кг не приводит к изменениям в работе свежего ферментного препарата. Однако, число циклов переэтерификации (10) было явно недостаточным, чтобы выдать рекомендации для промышленности. Таким образом, для получения достоверных данных необходимо было проверить в экспериментальных условиях возможность использования сырьевой смеси с более высоким ПерЧ, чем рекомендуется фирмой, при длительной эксплуатации ферментного препарата.

Экспериментальная часть.

Для максимального подобия промышленного и лабораторного процессов эксперимент осуществляли в проточном непрерывно действующем реакторе, заполненном свежим ферментным препаратом Lipozim TL IM, при температуре 69°C - 70°C. Реактором служил прямоточный холодильник Либиха, расположенный вертикально. В него помещали расчётное количество катализатора, между двумя слоями очищенной стекловаты. Температуру в реакторе поддерживали, прокачивая через рубашку реактора теплоноситель из термостата. Расход жира регулировали с помощью стеклянного крана, присоединённого к выходу из холодильника. Сырьем служил пальмовый олеин (ПО) рафинированный

дезодорированный (температура плавления 21,4°C) с показателями окисленности: ПерЧ = 8,7 ½ммоль О/кг, анизидиновое число АЧ = 2,3 б.е. В начале эксперимента скорость подачи ПО, в соответствии с рекомендациями фирмы Novozymes и практикой работы Винницкого жиркомбината, составляла 2,5 кг/кг·час. За полнотой протекания реакции следили по температуре плавления переэтерифицированного жира на выходе из реактора. Если эта температура плавления находилась в пределах 35,0 °С – 35,5 °С, то в соответствии с [1,2] считали что реакция завершилась. Если же температура плавления снижалась, то понижали скорость подачи ПО до значения при котором температура жира на выходе из реактора опять достигала значения 35,0 °С – 35,5 °С. В соответствии с практикой использования ферментативной переэтерификации на Винницком жиркомбинате процесс ведут в непрерывном режиме начиная со скорости подачи сырья 2,5 кг/кг·час и заканчивают, когда скорость подачи сырья достигает значения 0,75 кг/кг·час. Кинетика падения скорости реакции в лабораторных условиях, описанных выше и в условиях реального производства, представлена на графике (рис 1).

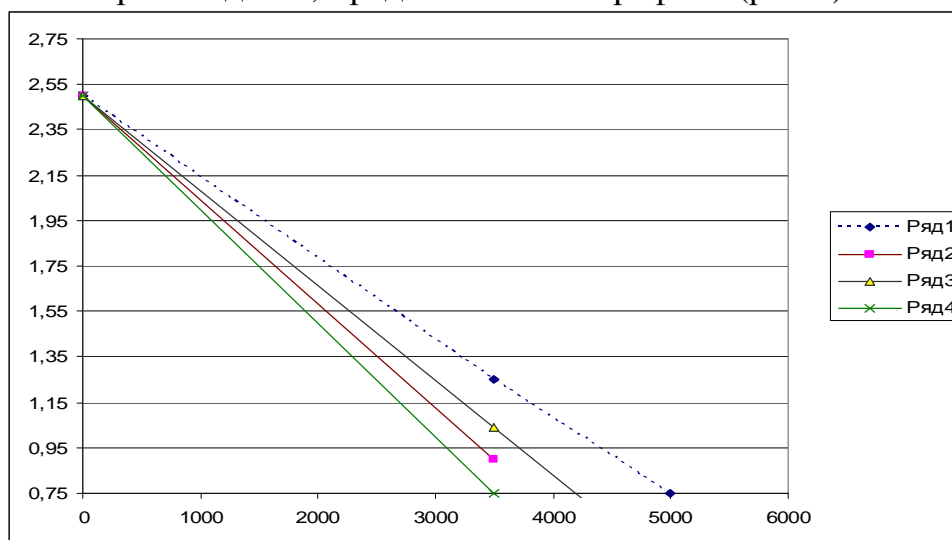


Рис.1 Падение скорости реакции переэтерификации в зависимости от вида используемого сырья. Расшифровка обозначений прямых 1 – 4 - в тексте

На графике прямая 1 соответствует данным, которые фирма производитель ферментного препарата гарантирует предприятию. Прямая 2 – реальный график процесса в заводских условиях. Прямая 3 – отображает данные лабораторного эксперимента для ПО с ПерЧ = 8,7½ммоль О/кг, и АЧ = 2,3 б.е. Как видно из графика падение скорости реакции в зависимости от количества жира, прошедшего через реактор, носит линейный характер. При этом данные, полученные в реальных заводских условиях, с соблюдением рекомендаций по качеству входного сырья не достигают параметров, обещанных фирмой поставщиком ферментного препарата. Так в соответствии с обещаниями фирмы количество переэтерифицированного жира должно достигать 5000 кг на один кг катализатора. В реальности (по данным винницкого жиркомбината) она колеблется вокруг значения 4000 кг/кг. В условиях лабораторного опыта, когда показатель ПерЧ более чем вдвое превосходил, рекомендованный, эта величина достигала ~ 4600 кг/кг. Хотя она и уступает величине, обещанной фирмой Novozymes, но она заметно выше, чем показатель, получаемый в заводской практике, несмотря на худшее значение ПерЧ. В чём же причина низкого значения величины съёма продукции с единицы массы

катализатора в условиях действующего предприятия? Нами было высказано предположение о том, что на эту величину оказывает влияние не только такой показатель как пероксидное число, но и другие показатели окисленности жира, характеризующиеся в настоящее время одним показателем – АЧ. В случае лабораторного опыта этот показатель был достаточно низким (АЧ = 2,3 б.е.). Для проверки этого предположения нами был взят ПО с высоким пероксидным числом, а именно, равным $17 \frac{1}{2}$ ммоль О/кг. Тропические жиры с такими показателями нередко используются на предприятиях МЖП Украины, после перекачки жиров методом горячего размыва из транспортной цистерны в заводской бак, его хранения и последующих перекачек по внутриваровским трубопроводам. Конечно, такой жир перед использованием подвергается либо адсорбционной очистке, либо дезодорации для снижения ПерЧ. Чаще всего, жир подвергают адсорбционной очистке. Так поступили и мы, подвергнув образец ПО обработке адсорбентом (Энгельгард F-160, 0,5%) в стеклянном реакторе, при температуре 110°C и остаточном давлении ~ 1,33 Па. Эти условия отвечают применяемым в заводской практике. При этом был получен ПО с показателями ПерЧ = $1,4 \frac{1}{2}$ ммоль О/кг и АЧ = 9,7 б.е. Как известно, например из [3], при обработке жира в указанных условиях адсорбции как самих гидропероксидов, так и продуктов их распада на адсорбенте не происходит, а снижение ПерЧ объясняется интенсивным распадом гидропероксидов с образованием вторичных продуктов реакции, прежде всего альдегидсодержащих соединений и соединений с эпоксидной группой.

Итак, полученный ПО использовали как сырьё для проведения реакции ферментативной переэтерификации на лабораторной установке, описанной выше. Данные по снижению скорости реакции переэтерификации, представлены на рис.1, прямая 4. Как видно из графика, падение скорости реакции для такого ПО происходит быстрее чем для предыдущего лабораторного образца (прямая 3) и несколько быстрее чем в промышленных условиях (прямая 2). Это подтверждает высказанное предположение о том, что на активность ферментного препарата оказывают влияние не только гидропероксиды жиров, но и продукты их распада. Какие именно соединения, содержащие альдегидные группы, содержащие эпоксидные группы, или их совместное присутствие, снижает активность ферментного препарата из эксперимента не ясно. Важно, что для эффективной работы ферментного препарата, необходимо очищать жировое сырьё не только от гидропероксидов, но и продуктов их распада.

Выводы:

1. Падение активности ферментного препарата «Lipozim TL IM» при проведении реакции переэтерификации в промышленных условиях, происходит быстрее чем это предусмотрено обязательствами фирмы, поставщика препарата.
2. Для повышения эффективности ферментного препарата, необходимо очищать жировое сырьё не только от гидропероксидов, но и от продуктов их распада.

Список литературы: 1. Музыка Л.А., Малышева Н.А., Демидов И.Н. // Сб. научн. Трудов НТУ «ХПИ». Харьков, 2007. – Вып. Вестник ХПИ. 2007. 2. Музыка, Демидов, Львовский сборник. 3. Демидов И. Н. Образование карбонилсодержащих соединений на начальных стадиях окисления подсолнечного масла // Научно-виробничий журнал "Олійно-жировий комплекс": Днепропетровск. – 2003. – № 3. – С. 49-50.

Поступила в редколлегию 13.01.08